

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C09K 11/06
H05B 33/14 C07C 13/72
C08G 79/00

[21] 申请号 95196941.2

[43]公开日 1998 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 1170425A

[22]申请日 95.11.22

[30]优先权

[32]94.11.25[33]DE[31]P4442050.1

[86]国际申请 PCT/EP95/04593 95.11.22

[87]国际公布 WO96/17035 德 96.6.6

[85]进入国家阶段日期 97.6.20

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 W·克里德 D·鲁波 J·萨尔贝克

H·申克 T·斯特林

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 樊卫民

权利要求书 11 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

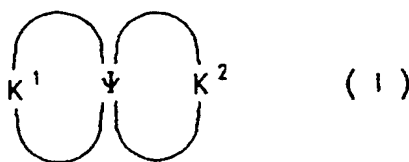
[54]发明名称 杂螺环化合物及其作为场致发光材料的应用

[57]摘要

本发明涉及式 (I) 杂螺环化合物在场致发光器件中的应用:

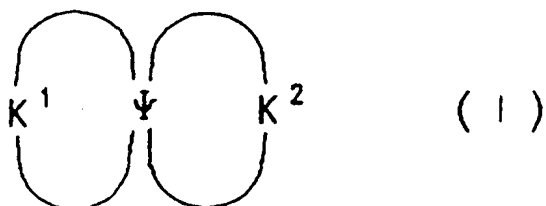
其中

ψ 表示元素周期表第 4 主族除碳之外的元素, 优选 Sn、Ge 或 Si, 尤其 Ge 或 Si, 和 K^1 和 K^2 相互独立表示共轭系统。式 (I) 化合物在常规有机溶剂中具有良好的溶解性, 并具有改善的成膜特性和显著降低的结晶倾向。



权 利 要 求 书

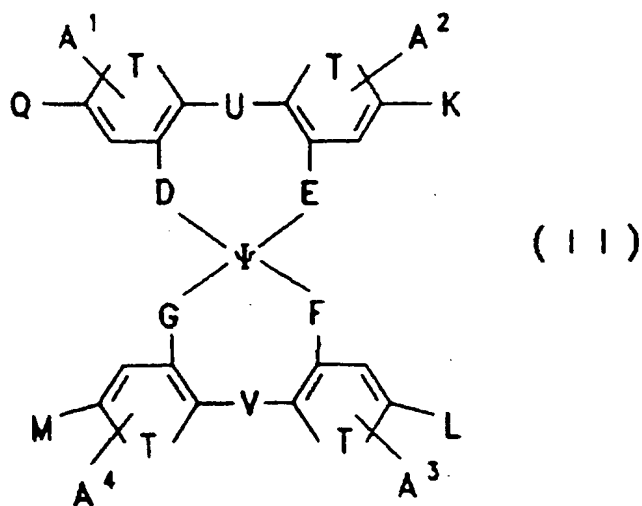
1. 式 (I) 杂螺环化合物在场致发光器件中的应用:



其中

Ψ 表示元素周期表第 4 主族除碳之外的元素, 和 K¹ 和 K² 相互独立表示共轭系统。

2. 如权利要求 1 所述的应用, 其中杂螺环化合物具有式 (II) 结构:



其中各符号具有下述定义:

Ψ 表示 Si, Ge, Sn;

D, E, F, G 相同或不同, 并表示 -CR¹R²-, -O-, -S-, -NR³- 或化

学键;

U, V 相同或不同, 并表示 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键, 其条件是, 不是 U 为 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键, 就是 V 为 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键;

T 表示 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}^5=\text{CA}^6-$, $-\text{CH}=\text{CA}^7-$;

K, L, M, Q 相同或不同, 并表示环状或非环状烃基, 该烃基具有共轭电子系统并还可含有杂原子;

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 可以相同或不同, 并具有与 K, L, M, Q 相同的定义, 或者为氢, 氟或具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 该烃基还可含有杂原子;

R^1 , R^2 , R^3 相同或不同, 并表示 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烃基, 其中 R^1 和 R^2 可以一同形成未取代的或取代的环;

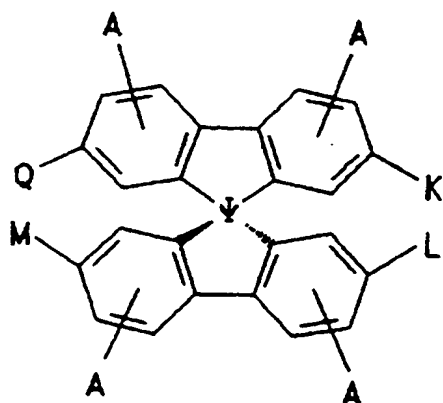
R^4 , R^5 相同或不同, 并具有与 R^1 , R^2 , R^3 相同的定义, 或者为氟或 $-\text{CF}_3$;

R^6 , R^7 相同或不同, 并表示 H 或具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 该烃基可以是脂族或芳族的, 直链或支链的, 并还可以含有脂环单元, 或者 R^6 和 R^7 一同形成环,

Ar 表示含有多至 22 个碳原子的芳基, 其中这些芳基每一个都可被一或两个 R^4 , R^5 基团取代;

Q 和 A^1 , K 和 A^2 , L 和 A^4 , M 和 A^3 也可以各自一同连接成环, 该环可以是饱和的, 部分饱和或具有最大不饱和度。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的应用, 其中所用杂螺环化合物具有式 (III) 结构:

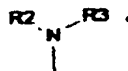
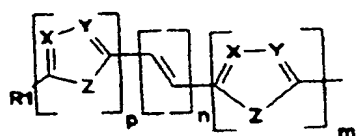
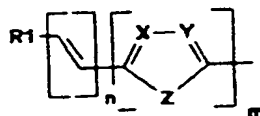
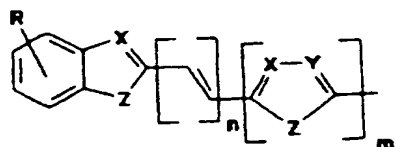
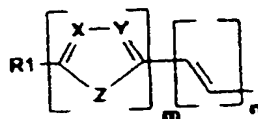
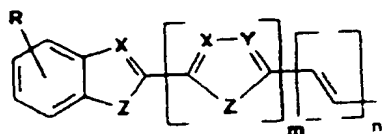


(III)

其中各符合具有下述定义:

ψ 表示 Si, 或 Ge;

K, L, M, Q, A 相同或不同, 并表示下述基团:



并且各 A 也可以相同或不同, 并具有与 R 相同的定义;

各 R 可以相同或不同, 并具有与 K, L, M, Q 相同的定义, 或者表示 -H, 含有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或酯基, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar 或 -O-Ar;

Ar 表示苯基, 联苯基, 1-萘基, 2-萘基, 2-噻吩基, 2-呋喃基, 其中这些基团中每一个都可带有一至二个 R 基,

m, n, p 彼此独立相同或不同, 并为 0, 1, 2 或 3;

X, Y 相同或不同, 并表示 CR, N;

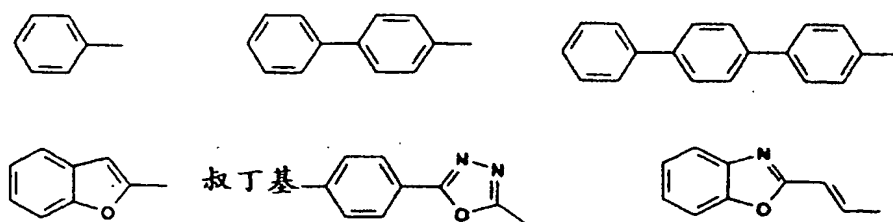
Z 表示 -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;

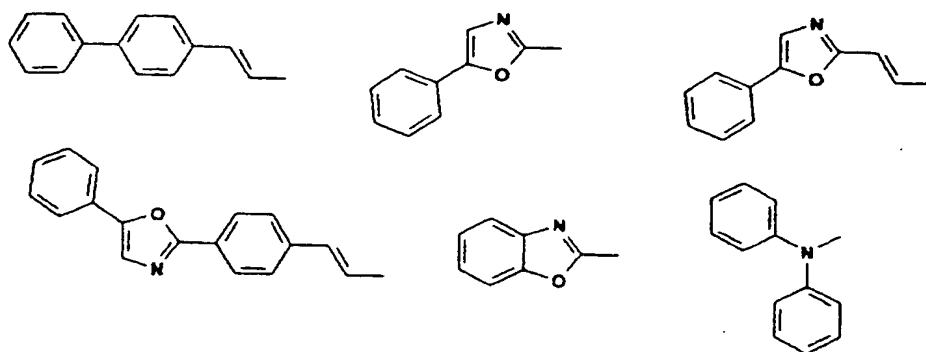
R¹, R⁴ 可以相同或不同, 并具有与 R 相同的定义;

4. 如权利要求 1 至 3 任一项或多项权利要求所述的应用, 其中所用的杂螺环化合物为式 (IIIa) 至 (IIIg) 杂螺环双苄衍生物,

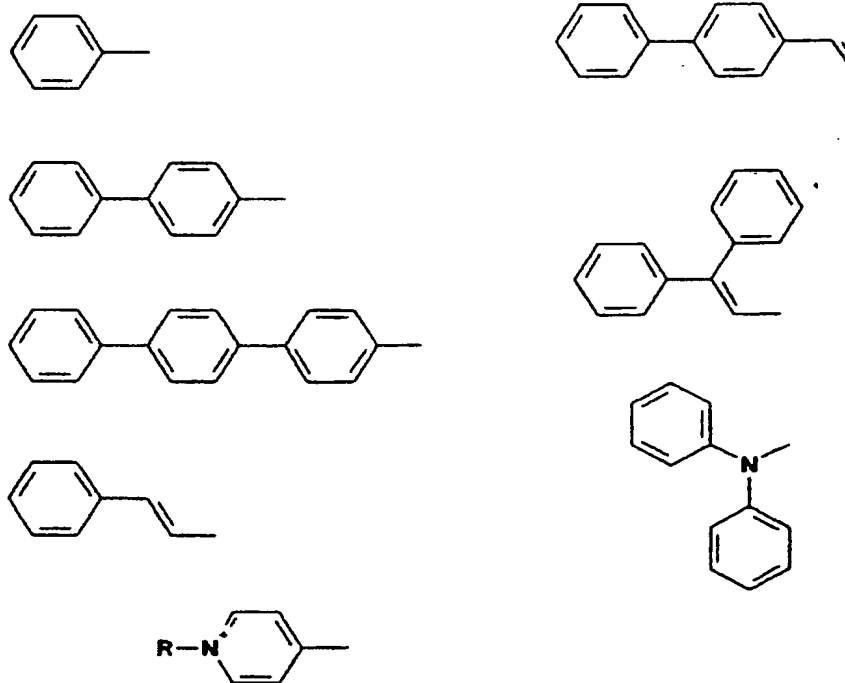
[illegible]

IIIb) $K = M = H$, 而 $Q = L$ 并选自:

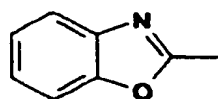
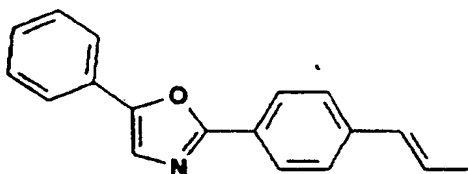
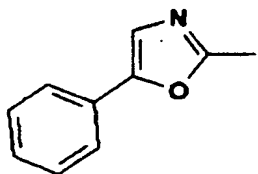
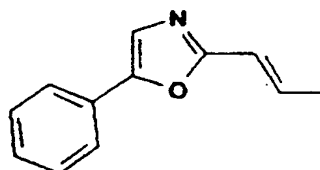
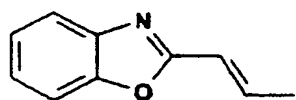
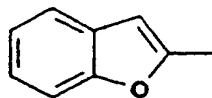
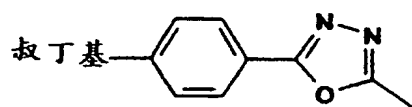




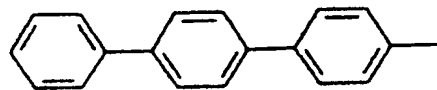
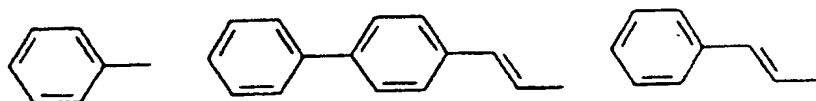
IIIc) $K = M$, 且选自:



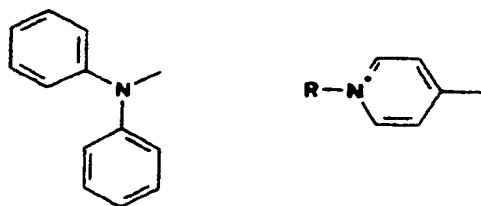
$R = C_{1-22}$ 烷基, $(CH_2)_x - SO_3^-$, 其中 $x = 2, 3$ 或 4
以及 $Q = L$, 且选自:



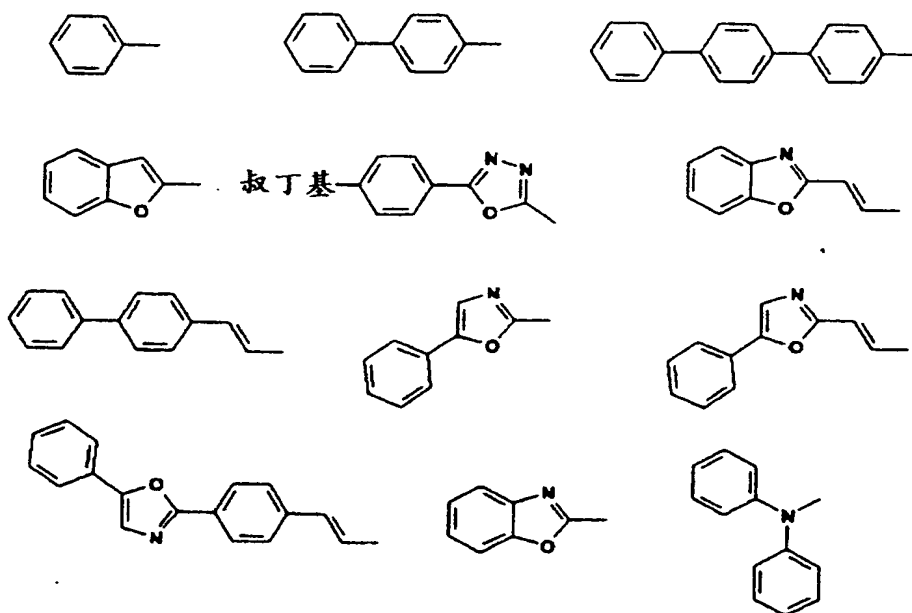
IIIId) $K = M$, 且选自:



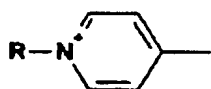
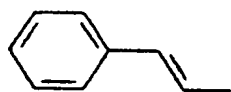
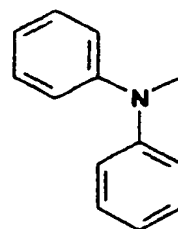
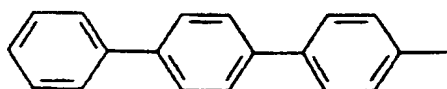
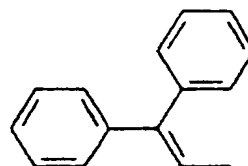
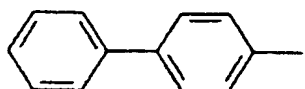
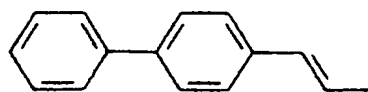
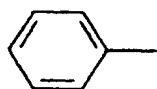
以及 $Q = L$, 且选自:



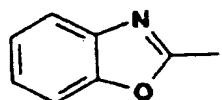
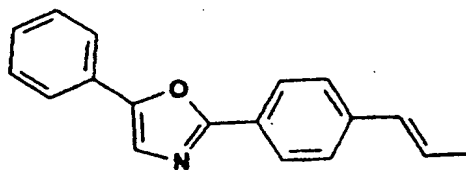
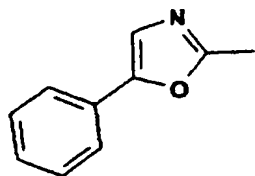
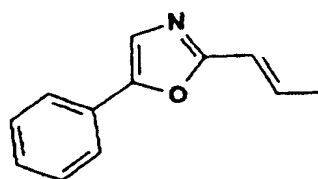
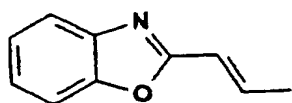
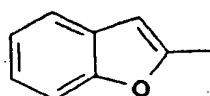
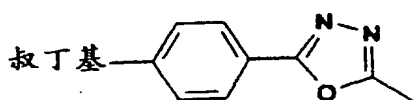
R = C₁₋₂₂ 烷基, (CH₂)_x - SO₃⁻, 其中 X = 2, 3 或 4
 IIIe) K=L=H, 以及 M = Q, 且选自:



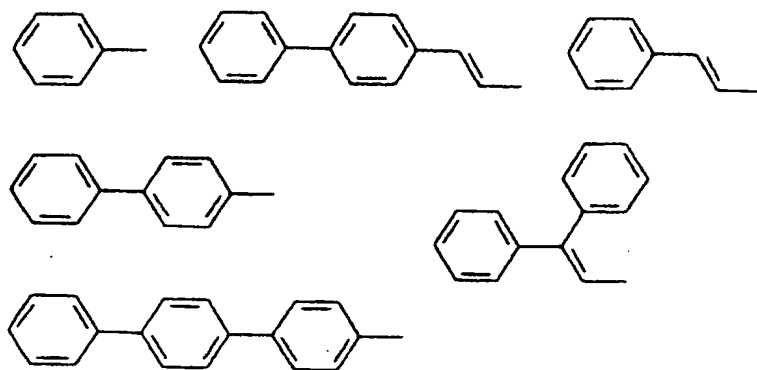
IIIf) K=M, 且选自:



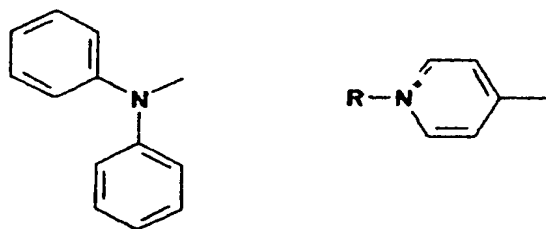
$R = C_{1-22}$ 烷基, $(CH_2)_x - SO_3^-$, 其中 $x = 2, 3$ 或 4
和 $M = Q$, 且选自:



IIIg) $K = L$, 且选自:

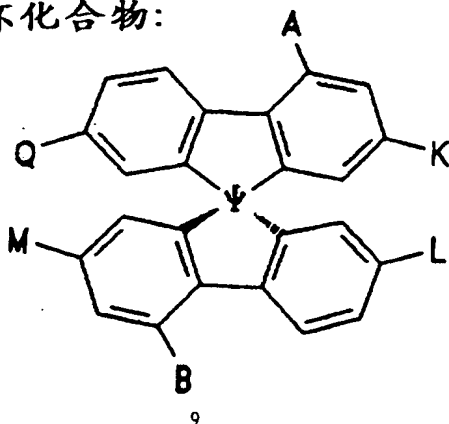


以及 $M = Q$, 且选自:



$R = C_{1-22}$ 烷基, $(CH_2)_x - SO_3^-$, 其中 $x = 2, 3$ 或 4 。

5. 式 (IV) 杂螺环化合物:

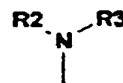
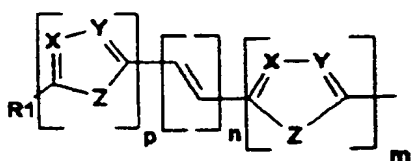
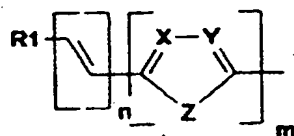
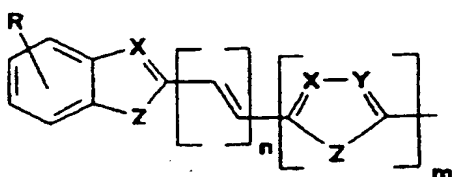
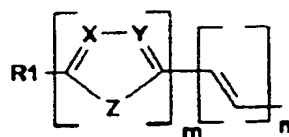
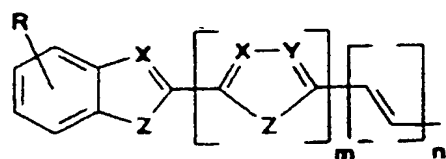


(IV)

其中各符号具有下述定义:

ψ 表示 Si, Ge 或 Sn;

A, B, K, L, M, Q 相同或不同并为:



并且 A, B 也可以相同或不同并各自表示具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或酯基, -CN, -NO₂, -Ar 或 -O-Ar;

R 表示 -H, 具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或酯基, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar 或 -O-Ar;

Ar 表示苯基, 联苯基, 1-萘基, 2-萘基, 2-噻吩基, 2-呋喃基, 其中这些基团中每一个都可带有一至二个 R 基,

m, n, p 彼此独立相同或不同, 并为 0, 1, 2 或 3;

X, Y 相同或不同, 并表示 CR, N;

Z 表示 -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N -;

R¹, R⁴ 可以相同或不同, 并具有与 R 相同的定义;

R², R³ 相同或不同, 并表示 H, 具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基, -Ar 或 3-甲基苯基。

6. 如权利要求 1 至 4 任一项或多项权利要求所述的应用, 其中所述杂螺环化合物用作发光层。

7. 如权利要求 1 至 4 任一项或多项权利要求所述的应用, 其中所述杂螺环化合物用作输送层。

8. 如权利要求 1 至 4 任一项或多项权利要求所述的应用, 其中所述杂螺环化合物作电荷注入之用。

9. 一种场致发光材料, 它包括一种或多种权利要求 1 至 4 中所述的式 (I) 至 (III) 杂螺环化合物。

10. 一种场致发光器件, 它包括包含一种或多种权利要求 1 至 4 任一项或多项所述的式 (I) 至式 (III) 杂螺环化合物的活性层。

11. 如权利要求 9 所述的场致发光器件, 其中活性层为发光层。

12. 如权利要求 9 所述的场致发光器件, 其中活性层为输送层。

13. 如权利要求 9 所述的场致发光器件, 其中活性层为电荷注入层。

杂螺环化合物及其作为场致发光材料的应用

对于众多主要在显示元件, VDU 技术和照明技术领域中的应用而言, 工业上极其需要大面积固态光源。目前, 任何现有技术都不能完全令人满意地满足对这些光源的要求。

作为常规显示元件的替换物, 场致发光 (EL) 材料及器件如发光二极管 (LED) 已被人们认识一段时间, 常规显示器件为如白炽灯, 气体放电灯及非自发光液晶显示器。

场致发光材料是指施加电场时能发光的材料。阐述这种效应的物理模型是基于电子和电子间隙 (空穴) 的辐射复合。就发光二极管而言, 载流子通过阴极或阳极注入到场致发光材料内。

场致发光器件包括作为发光层的场致发光材料。

场致发光材料和器件的一般性描述见如乌尔曼化工百科全书, A9 卷, 第 5 版, VCH Verlag 1987 以及其中所引用的文献。

除无机材料如 ZnS/Mn 或 GaAs 之外, 有机化合物也是公知的 EL 材料。

有关包含低分子量有机 EL 材料的 EL 器件的说明见如 US - A - 4539507 中所述。

这些低分子量有机材料的缺点体现在如具有不能令人满意的成膜特性和具有明显的结晶倾向。

近年来, 还描述了聚合物用作 EL 材料 (例如, 参见 WO - A - 90/13148)。然而, 这些材料的发光效率 (量子效率) 远远低于低分子量化合物。

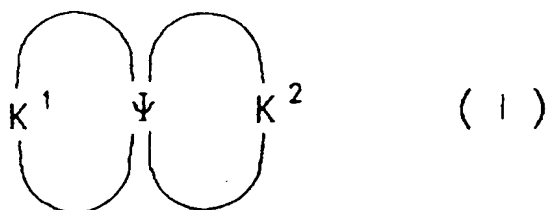
最好是寻找开发具有良好发光效率, 同时能被加工成均匀薄膜且具有低结晶倾向的 EL 材料。

现在, 我们令人惊奇地发现杂螺环化合物非常适于用作 EL 材料。杂螺环化合物具有至少一个相互连接两个环系的四价螺原子。有关这种化合物的详细说明见 化学物理手册 (Handbook of

Chemistry and Physics), 第 62 版 (1981 - 2), C - 23 至 25 页。

例如, 下述文献中描述了作为聚合有机半导体的联接单元的这类个别化合物: US-A 5, 026, 894, J. M. Tour 等, 美国化学会志, 112 (1990) 5662 和 J. M. Tour 等, Polym. Prepr. (1990) 408, 并建议用作分子电子学材料。但是, 根据这些文献, 不能导出它们可能被用作 EL 材料。

因此, 本发明提供了式 (I) 杂螺环化合物在场致发光器件中的应用:

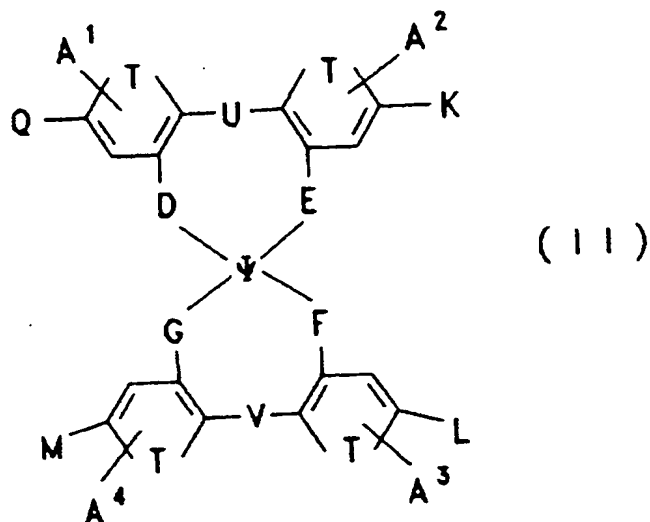


其中

Ψ 表示元素周期表第 4 主族除碳之外的元素, 优选 Sn, Ge 或 Si, 特别优选 Ge 或 Si, 和 K¹ 和 K² 相互独立表示共轭系统。

式 (I) 化合物在常规有机溶剂中具有良好的溶解性, 并具有改进的成膜性能和显著降低的结晶倾向。这使得场致发光器件的生产更加容易, 并延长了它们的使用寿命。通过选择合适取代基, 可以在可见光谱的全部范围内调节本发明所用化合物的发射性能。此外, 以共价键键合排列的螺环化合物的两部分提供了这样的分子结构, 以致能独立地在分子的两个半部分中调节某些性能。因此, 一半可能具有如电荷输送或电荷注入性能, 而另一半具有发光性能。对于能量转移来讲, 由共价键固定的两个半部的空间邻近在这里是有利的。(例如, 参见 B. Liphardt, W. Luttke, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1118)。

优选的式 (I) 化合物为式 (II) 杂螺环化合物,



其中各符号具有下述定义：

Ψ 表示 Si, Ge, Sn;

D, E, F, G 相同或不同, 并表示 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$ 或化学键;

U, V 相同或不同, 并表示 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键, 其条件是, 不是 U 为 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键, 就是 V 为 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键;

T 表示 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}^5=\text{CA}^6-$, $-\text{CH}=\text{CA}^7-$, 优选 $-\text{CH}=\text{CH}-$;

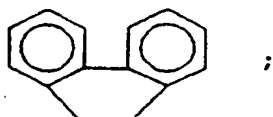
K, L, M, Q 相同或不同, 并表示环状或非环状烃基, 该烃基具有共轭电子系统并还可含有杂原子如氧, 氮和/或硫;

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 可以相同或不同, 并具有与 K, L, M, Q 相同的定义, 或者为氢, 氟或具有 1 至 22 个, 优选 1 至 15 个碳原子的烃基, 该烃基还可含有杂原子如氧, 氮, 硅或氟; 优选直链, 支链和/或含环的烷基, 烷氧基或烷氧基羰基, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{Ar}$ 或 $-\text{O}-\text{Ar}$;

R^1 , R^2 , R^3 相同或不同, 并表示 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烃基, 其中 R^1 和 R^2 可以一同形成未取代或取代的环;

R^4 , R^5 相同或不同, 并具有与 R^1 , R^2 , R^3 相同的定义, 或者为氯或 $-CF_3$;

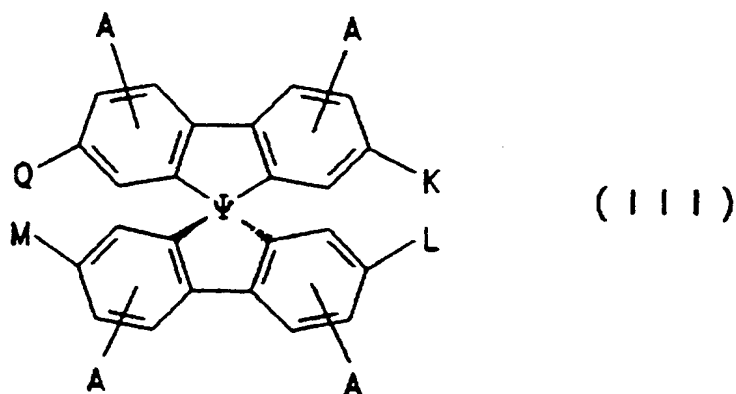
R^6 , R^7 相同或不同, 并表示 H 或具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 该烃基可以是脂族或芳族的, 直链或支链的, 并还可以含有脂环单元, 优选甲基, 乙基, 叔丁基, 环己基, 3-甲基苯基; 或者 R^6 和 R^7 一同形成环, 优选



Ar 表示含有多至 22 个碳原子的芳基, 优选苯基, 联苯基, 1-萘基, 2-萘基, 2-噻吩基, 2-呋喃基, 其中这些芳基每一个都可被一至两个 R^4 , R^5 基团取代;

Q 和 A^1 , K 和 A^2 , L 和 A^4 , M 和 A^3 也可以各自彼此独立地一同连接成环, 该环可以是饱和的, 部分饱和或具有最大不饱和度, 优选稠合芳环系。

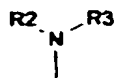
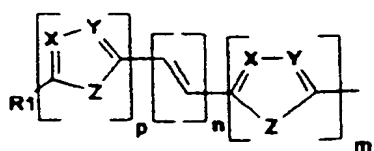
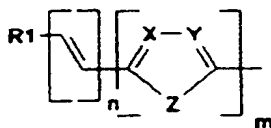
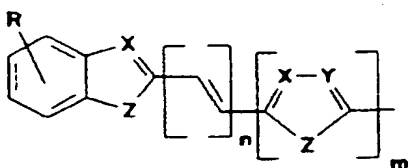
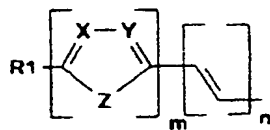
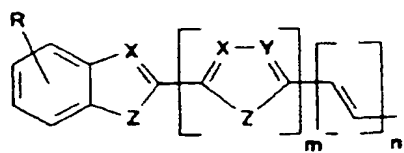
特别优选下述式 (III) 杂螺环二芳衍生物:



其中各符合具有下述定义:

ψ 表示 Si, 或 Ge;

K, L, M, Q, A 相同或不同, 并表示下述基团:



并且各 A 也可以相同或不同，并具有与 R 相同的定义；

各 R 可以相同或不同，并具有与 K, L, M, Q 相同的定义，或者表示 -H，或直链或支链烷基，烷氧基或酯基，它们含有 1 至 22 个，优选 1 至 15 个，更优选 1 至 12 个碳原子，-CN，-NO₂，-NR²R³，-Ar 或 -O-Ar；

Ar 表示苯基，联苯基，1-萘基，2-萘基，2-噻吩基，2-呋喃基，其中这些基团中每一个都可带有一至二个 R 基，

m, n, p 彼此独立相同或不同，并为 0, 1, 2 或 3；

X, Y 相同或不同，并表示 CR, N；

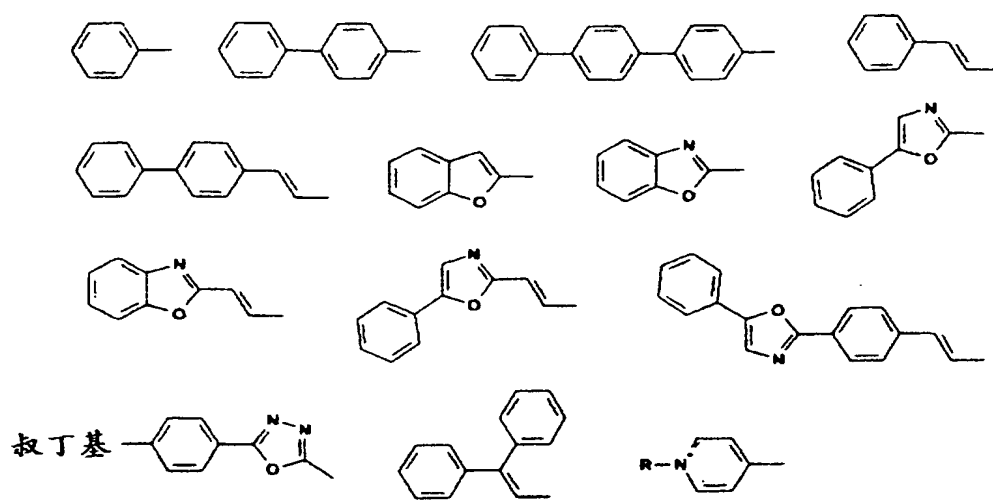
Z 表示 -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-；

R¹, R⁴ 可以相同或不同，并具有与 R 相同的定义；

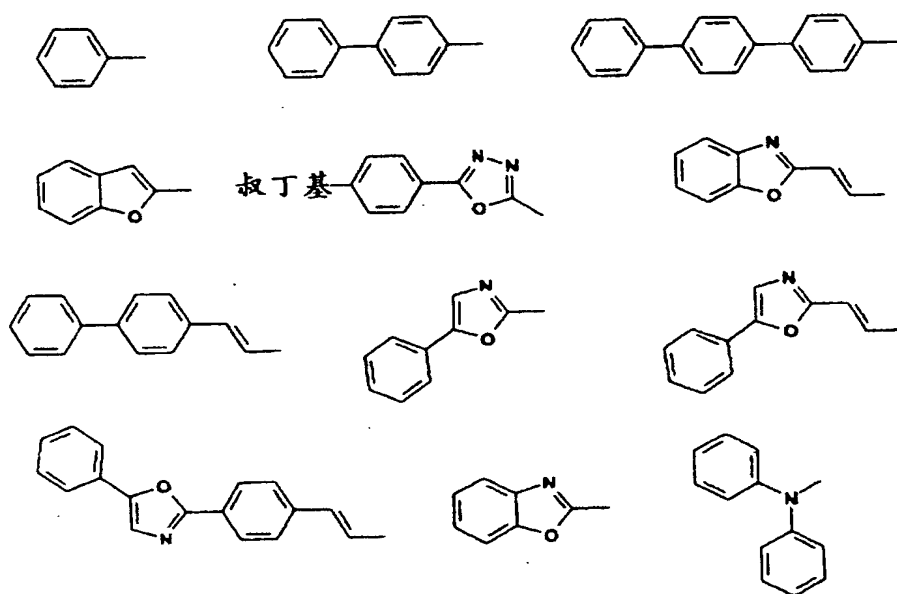
R², R³ 相同或不同，并表示 H，具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基，-Ar 或 3-甲基苯基。

优选的式 (III) 化合物为下述式 (IIIa) - (IIIg) 化合物：

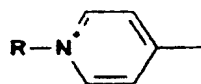
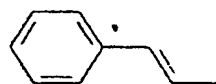
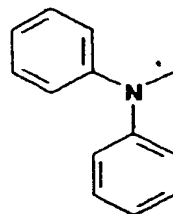
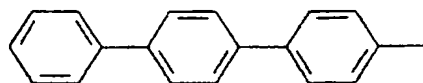
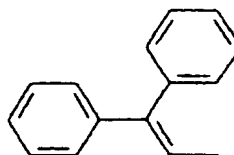
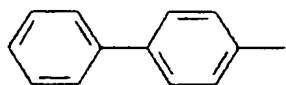
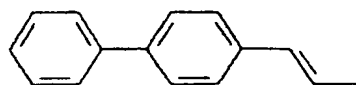
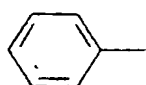
IIIa) K = L = M = Q，并选自：



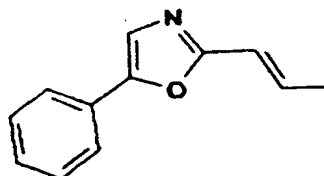
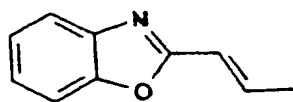
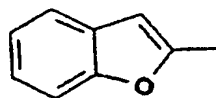
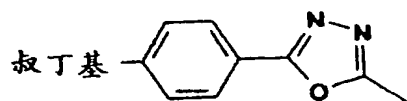
R = C₁₋₂₂ 烷基, (CH₂)_x-SO₃⁻, 其中 X = 2, 3 或 4
 IIIb) K = M = H, 而 Q = L 并选自:

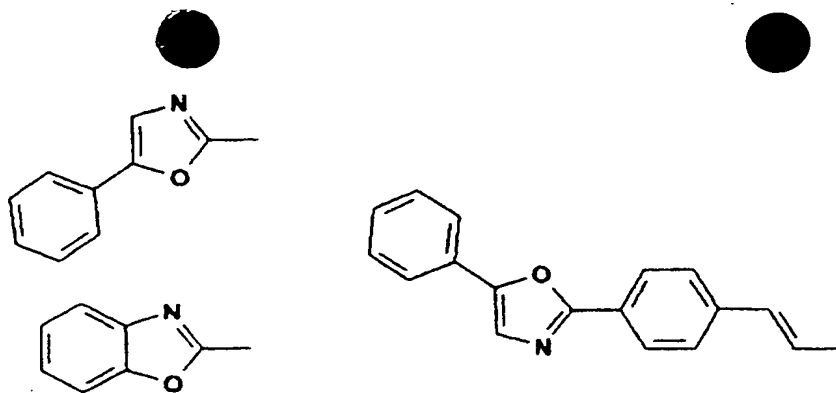


IIIc) $K = M$, 且选自:

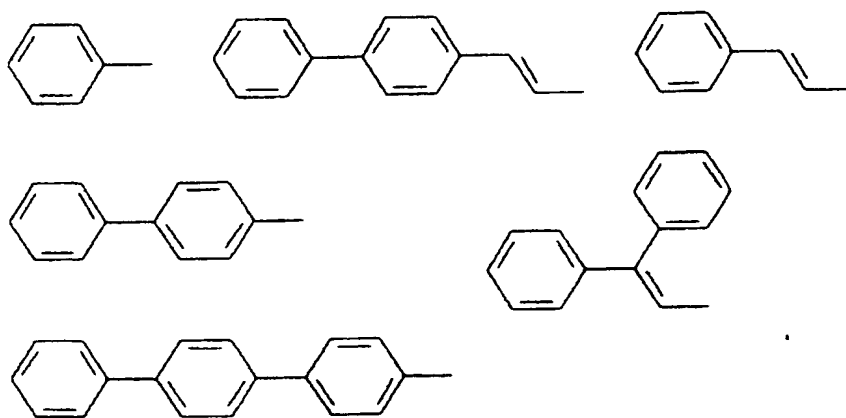


$R = C_{1-22}$ 烷基, $(CH_2)_x - SO_3^-$, 其中 $x = 2, 3$ 或 4
以及 $Q = L$, 且选自:

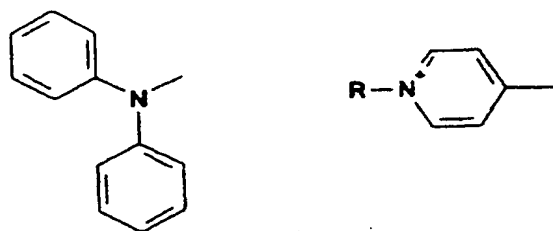




IIIId) $K = M$, 且选自:

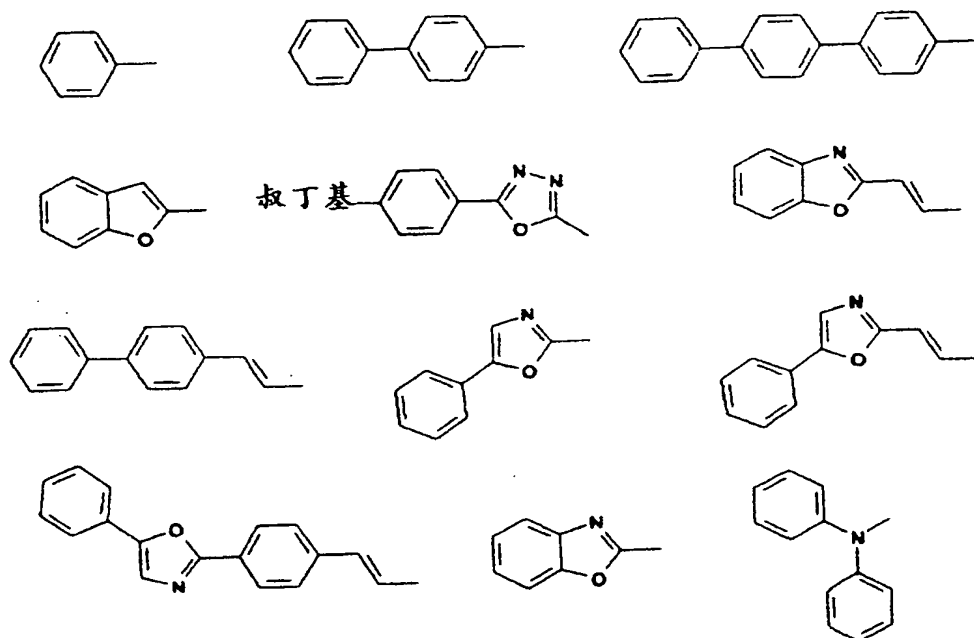


以及 $Q = L$, 且选自:

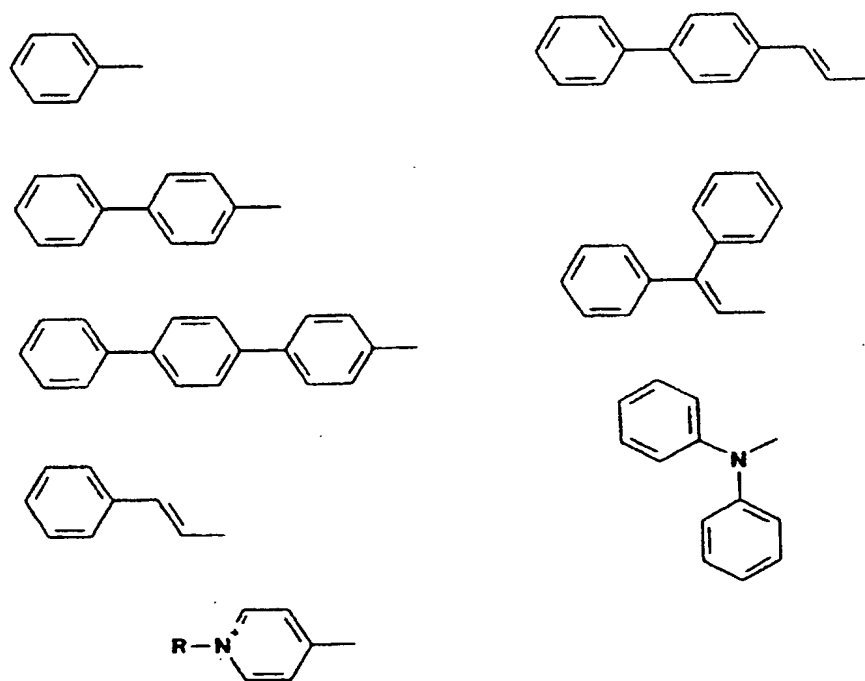


$R = C_{1-22}$ 烷基, $(CH_2)_x - SO_3^-$, 其中 $x = 2, 3$ 或 4

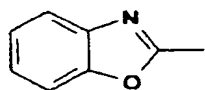
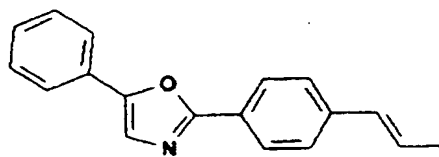
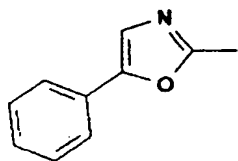
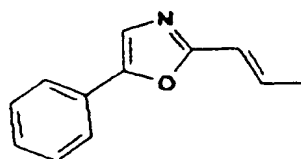
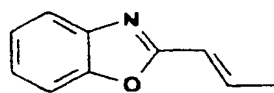
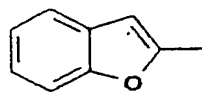
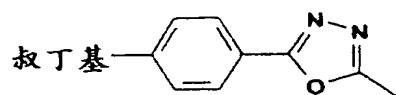
IIIId) $K=L=H$, 以及 $M = Q$, 且选自:



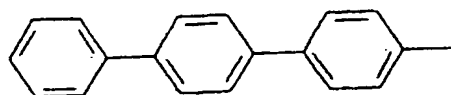
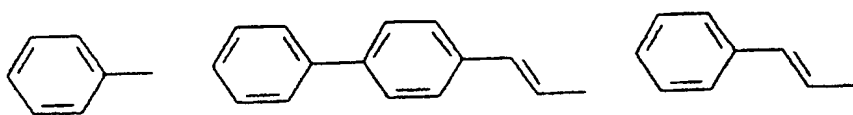
III f) K=M, 且选自:



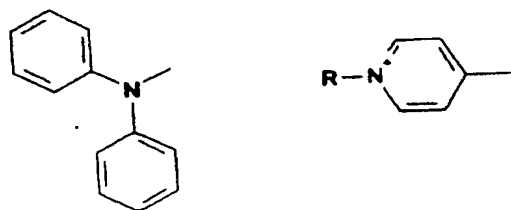
$R = C_{1-22}$ 烷基, $(CH_2)_x - SO_3^-$, 其中 $x = 2, 3$ 或 4
以及 $M = Q$, 且选自:



IIIg) $K = L$, 且选自:



以及 $M = Q$ ，且选自：



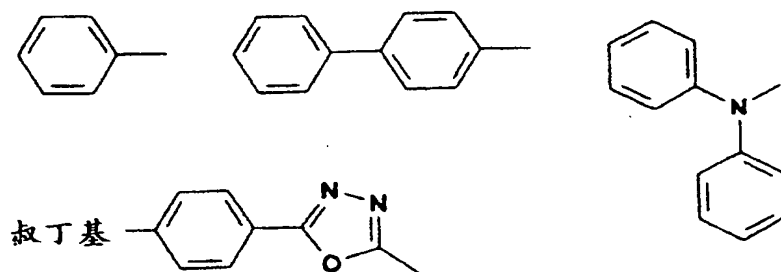
$R = C_{1-22}$ 烷基， $(CH_2)_x - SO_3^-$ ，其中 $X = 2, 3$ 或 4 。

特别优选的式 (III) 化合物为式 (IIIaa) 至 (IIIbd) 化合物：

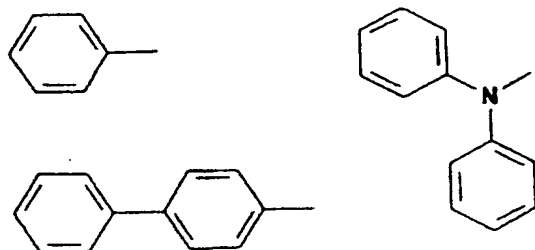
(IIIaa) $K = L = M = Q$ ，并选自：



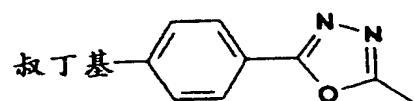
(IIIab) $K = M = H$ ，以及 $Q = L$ ，且选自：



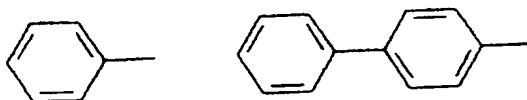
(IIIac) $K = M$ ，且选自：



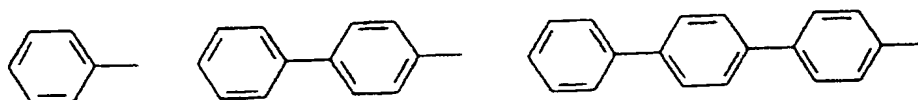
以及 $Q = L$ ，并为：



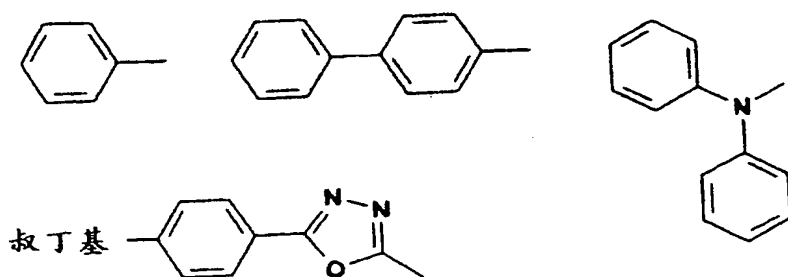
(IIIad) $K = M$ ，且选自：



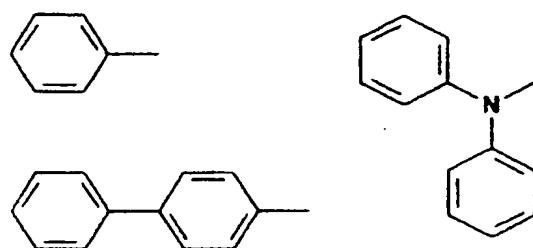
(IIIba) $K = L = M = Q$ ，且选自：



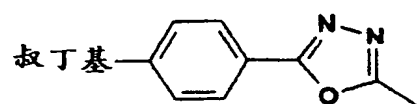
(IIIbb) $K = L = H$ ，以及 $M = Q$ ，且选自：



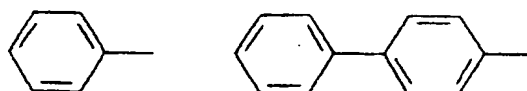
(IIIbc) $K = L$, 且选自:



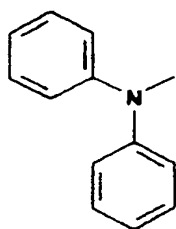
以及 $M = Q$, 并为:



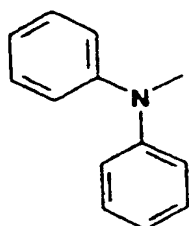
(IIIbd) $K = L$, 并选自:



和 $M = Q$, 并为:



以及 $Q = L$ ，并为：



更特别优选的式 (III) 杂螺环化合物为螺二 - 9 - 硅杂茚，如 2, 2', 4, 4', 7, 7' - 六 (联苯基) - 9, 9' - 螺二 - 9 - 硅杂茚，2, 2', 4, 4', 7, 7' - 六 (三联苯基) - 9, 9' - 螺二 - 9 - 硅杂茚，以及还有表 1 中所示的化合物，其中缩写 G1 至 G14 代表下述结构单元：

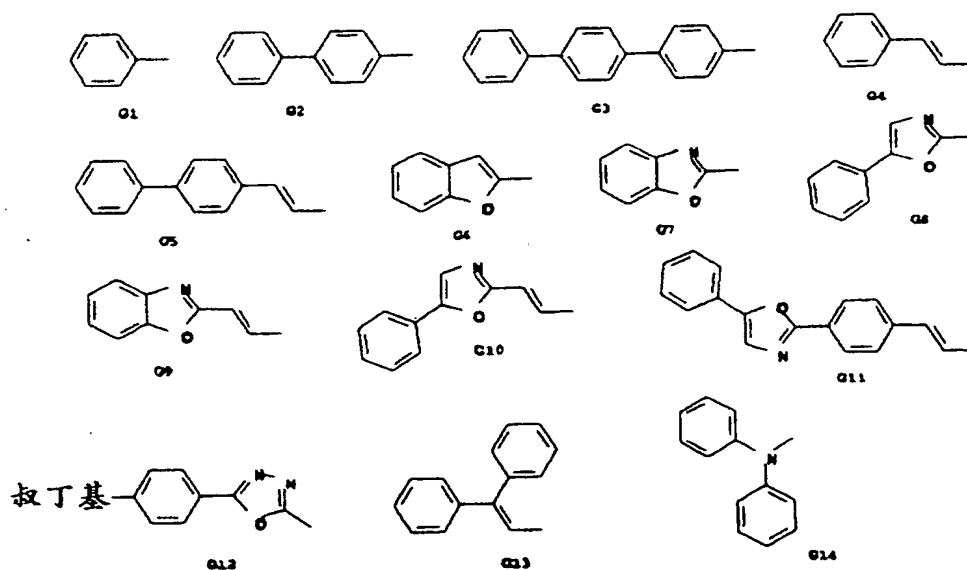


表 1: 螺二 - 9 - 硅杂茆衍生物

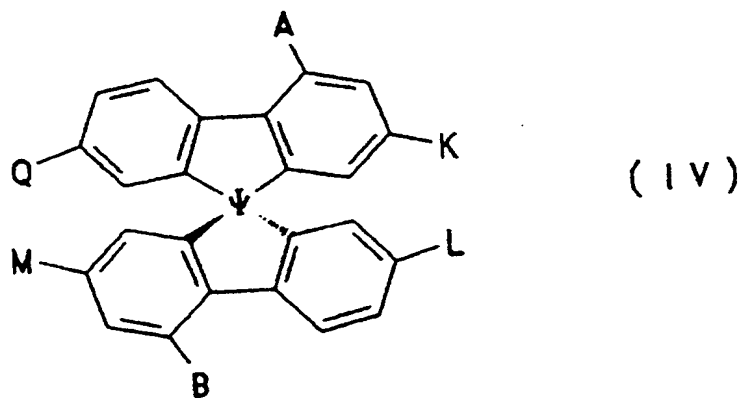
化合物	K	L	M	Q
螺 -1	G1	G1	G3	G3
螺 -2	G1	G1	G4	G4
螺 -3	G1	G1	G5	G5
螺 -4	G1	G1	G6	G6
螺 -5	G1	G1	G7	G7
螺 -6	G1	G1	G8	G8
螺 -7	G1	G1	G9	G9
螺 -8	G1	G1	G10	G10
螺 -9	G1	G1	G11	G11
螺 -10	G1	G1	G12	G12
螺 -11	G1	G1	G13	G13
螺 -12	G1	G1	G14	G14
螺 -13	G2	G2	G2	G2
螺 -14	G2	G2	G3	G3
螺 -15	G2	G2	G4	G4
螺 -16	G2	G2	G5	G5
螺 -17	G2	G2	G6	G6
螺 -18	G2	G2	G7	G7
螺 -19	G2	G2	G8	G8
螺 -20	G2	G2	G9	G9
螺 -21	G2	G2	G10	G10
螺 -22	G2	G2	G11	G11
螺 -23	G2	G2	G12	G12
螺 -24	G2	G2	G13	G13
螺 -25	G2	G2	G14	G14
螺 -26	G3	G3	G3	G3

化合物	K	L	M	Q
螺 -27	G3	G3	G4	G4
螺 -28	G3	G3	G5	G5
螺 -29	G3	G3	G6	G6
螺 -30	G3	G3	G7	G7
螺 -31	G3	G3	G8	G8
螺 -32	G3	G3	G9	G9
螺 -33	G3	G3	G10	G10
螺 -34	G3	G3	G11	G11
螺 -35	G3	G3	G12	G12
螺 -36	G3	G3	G13	G13
螺 -37	G3	G3	G14	G14
螺 -38	G4	G4	G4	G4
螺 -39	G5	G5	G5	G5
螺 -40	G6	G6	G6	G6
螺 -41	G7	G7	G7	G7
螺 -42	G8	G8	G8	G8
螺 -43	G9	G9	G9	G9
螺 -44	G10	G10	G10	G10
螺 -45	G11	G11	G11	G11
螺 -46	G12	G12	G12	G12
螺 -47	G13	G13	G13	G13
螺 -48	G14	G14	G14	G14
螺 -49	H	H	G3	G3
螺 -50	H	H	G4	G4
螺 -51	H	H	G5	G5
螺 -52	H	H	G6	G6
螺 -53	H	H	G7	G7

化合物	K	L	M	Q
螺 -54	H	H	G8	G8
螺 -55	H	H	G9	G9
螺 -56	H	H	G10	G10
螺 -57	H	H	G11	G11
螺 -58	H	H	G12	G12
螺 -59	H	H	G13	G13
螺 -60	H	H	G14	G14
螺 -61	G1	G3	G3	G1
螺 -62	G1	G4	G4	G1
螺 -63	G1	G5	G5	G1
螺 -64	G1	G6	G6	G1
螺 -65	G1	G7	G7	G1
螺 -66	G1	G8	G8	G1
螺 -67	G1	G9	G9	G1
螺 -68	G1	G10	G10	G1
螺 -99	G1	G11	G11	G1
螺 -70	G1	G12	G12	G1
螺 -71	G1	G13	G13	G1
螺 -72	G1	G14	G14	G1
螺 -73	G2	G4	G4	G2
螺 -74	G2	G5	G5	G2
螺 -75	G2	G6	G6	G2
螺 -76	G2	G7	G7	G2
螺 -77	G2	G8	G8	G2
螺 -78	G2	G9	G9	G2
螺 -79	G2	G10	G10	G2
螺 -80	G2	G11	G11	G2

化合物	K	L	M	Q
螺 -81	G2	G12	G12	G2
螺 -82	G2	G13	G13	G2
螺 -83	G2	G14	G14	G2
螺 -84	G3	G4	G4	G3
螺 -85	G3	G5	G5	G3
螺 -86	G3	G6	G6	G3
螺 -87	G3	G7	G7	G3
螺 -88	G3	G8	G8	G3
螺 -89	G3	G9	G9	G3
螺 -90	G3	G10	G10	G3
螺 -91	G3	G11	G11	G3
螺 -92	G3	G12	G12	G3
螺 -93	G3	G13	G13	G3
螺 -94	G3	G14	G14	G3
螺 -95	H	G3	G3	H
螺 -96	H	G4	G4	H
螺 -97	H	G5	G5	H
螺 -98	H	G6	G6	H
螺 -99	H	G7	G7	H
螺 -100	H	G8	G8	H
螺 -101	H	G9	G9	H
螺 -102	H	G10	G10	H
螺 -103	H	G11	G11	H
螺 -104	H	G12	G12	H
螺 -105	H	G13	G13	H
螺 -106	H	G14	G14	H

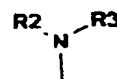
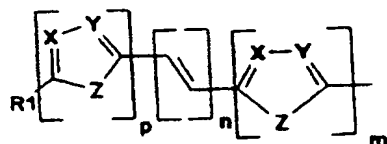
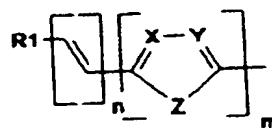
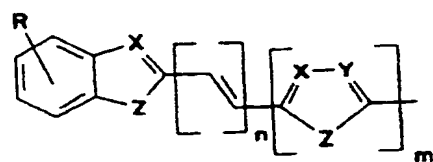
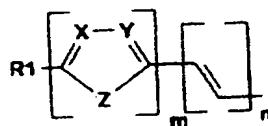
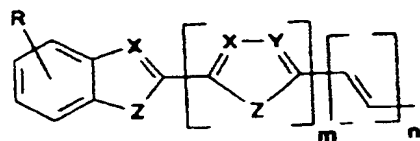
本发明所用的一些杂螺环化合物为已知的，而有些则是新的。
因此，本发明还提供了式 (IV) 螺环化合物：



其中各符号具有下述定义：

ψ 表示 Si, Ge 或 Sn；

A, B, K, L, M, Q 相同或不同并为：



并且 A, B 也可以相同或不同并各自表示具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或酯基, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Ar}$ 或 $-\text{O}-\text{Ar}$;
R 表示 $-\text{H}$, 具有 1 至 22 个, 优选 1 至 15 个, 更优选 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或酯基, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^2\text{R}^3$, $-\text{Ar}$ 或 $-\text{O}-\text{Ar}$;

Ar 表示苯基, 联苯基, 1-萘基, 2-萘基, 2-噻吩基, 2-呋喃基, 其中这些基团中每一个都可带有一至二个 R 基,

m, n, p 彼此独立相同或不同, 并为 0, 1, 2 或 3;

X, Y 相同或不同, 并表示 CR, N;

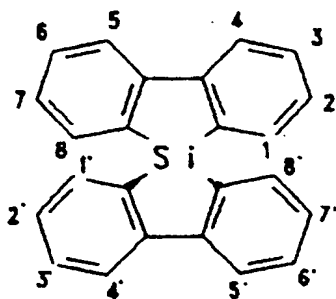
Z 表示 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CR}^1\text{R}^4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$;

R^1 , R^4 可以相同或不同, 并具有与 R 相同的定义;

R^2 , R^3 相同或不同, 并表示 H, 具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基, $-\text{Ar}$ 或 3-甲基苯基。

本发明杂螺环化合物或本发明所用的杂螺环化合物采用本领域公知的文献方法制备, 如采用有机合成标准专著如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (有机化学方法), Georg-Thieme-出版社, Stuttgart, 特别是 13/5 卷, 第 30 - 87 页, 以及 A. Weissberger 和 E.C. Taylor(编者)的 "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" ("杂环化合物化学") 系列的相应卷册中所述的方法。

制备是在对于确定的反应为已知且合适的反应条件下进行。这里也可以使用本领域已知的这里未进一步提及的方法变型。例如, 由双(联苯-2, 2'-二基)硅烷(= 9, 9'-螺双(9H-)硅杂芴)) (V) 为原料, 可以制得式 (III) 化合物, 其中式 (V) 的合成见 H. Gilman, R.D. Gorsich, 美国化学会志, 1958, 80, 3243 中所述。



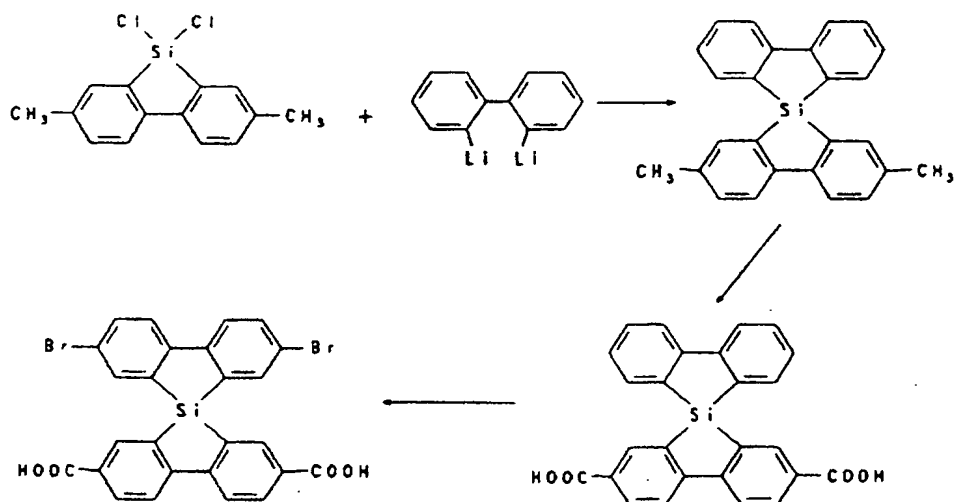
(V)

式 (IIIa) 化合物例如可以通过先四卤化 9, 9'-螺二-9-硅杂芴的 2, 2', 7 和 7' 位, 其后进行取代反应制备, 这些反应对 C-螺环化合物类似物是已知的 (如参见 US - A - 5026894)。该方法例如通过相应氰基化合物可以产生例如用于合成杂环的醛或羧酸官能物。

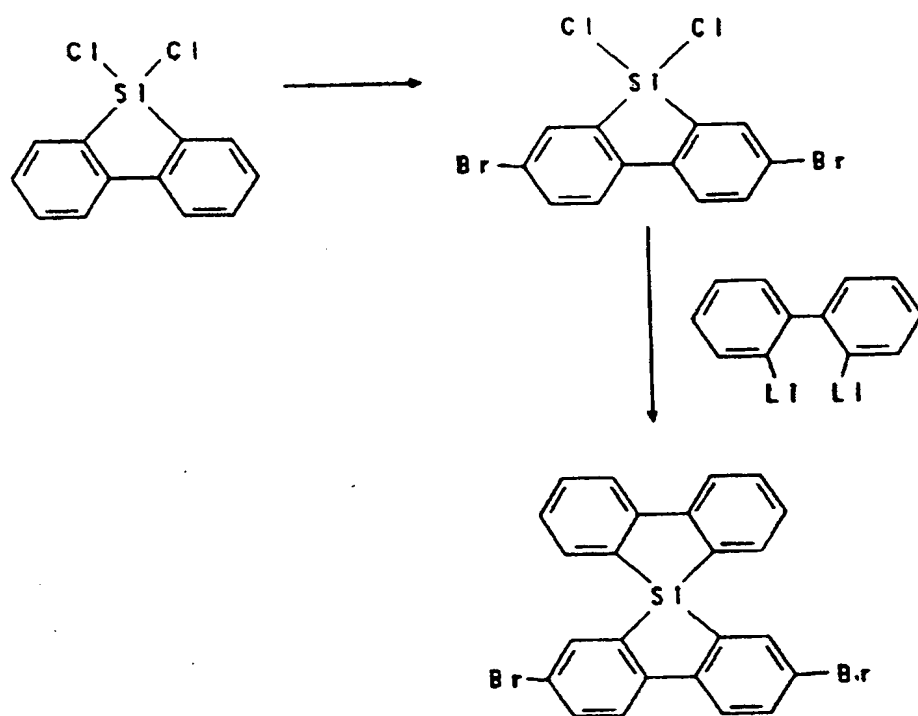
式 (IIIb) 化合物例如可以用与制备式 (IIIa) 化合物类似的方法制备, 选择反应物化学计量比, 使 2, 2' 或 7, 7' 位被官能化 (例如, 参见 J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, 美国化学会志, 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306 和 G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202)。

式 (IIIc) 和 (IIId) 化合物可例如通过二溴化 2, 2'-二氰基-9, 9'-螺二-9-硅杂芴 (按与 (IIIa) 类似的方法合成) 的 7 和 7' 位, 其后通过与 (IIIa) 化合物类似的反应制备。

式 (IIIe) - (IIIg) 化合物可例如通过在下述产生螺硅杂二芴的反应中选择适当取代的起始化合物制备, 例如:



以及，例如：



此外，可以使用本领域技术人员所熟悉的反应步骤如硝化，还原，重氮化以及 Sandmeyer 反应。对于基团 K，L，M，Q 的合成，可参见如 DE-A-23 44 732，24 50 088，24 29 093，25 02 904，26 36 684，27 01 591 和 27 52 975 (对于含有 1，4 - 亚苯基基团的化合物)；DE-A-26 41 724 (对于含有嘧啶 - 2，5 - 二基基团的化合物)；DE-A-40 26 223 和 EP-A 0 391 203 (对于含有吡啶 - 2，5 - 二基基团的化合物)；DE-A-32 31 462 (对于含有哒嗪 - 3，6 - 二基基团的化合物)；N. Miyaura, T. Yanagi 和 A. Suzuki, 合成快报 (Synthetic Communications)，11，(1981)，513 至 519 页，DE-A-39 30 663，M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus,

四面体通讯, 1987, 28, 5093; G. W. Gray, 化学会志 (J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1989, 2041 和分子晶体及液晶 (Mol. Cryst. Liq. Cryst.) 1989, 172, 165, 分子晶体及液晶 (Mol. Cryst. Liq. Cryst.) 1991, 204, 43 和 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 (对于直接连接芳香化合物和杂芳香化合物情况)。

二取代吡啶, 二取代吡嗪, 二取代嘧啶和二取代哒嗪的制备可参见如 A. Weissberger 和 E. C. Taylor (编者) 的“杂环化合物化学”系列的相应卷册。

根据本发明, 所述式 (I), (II) 和 (III) 螺环化合物用作场致发光材料, 即它们在场致发光器件中用作活性层。因此, 本发明还提供了场致发光材料, 该材料包括一种或多种式 (I), (II) 和/或 (III) 化合物。对本发明来说, 活性层是施加电场时能够发光的场致发光材料 (发光层), 并且还是能改进正电荷和/或负电荷的注入和/或输送的材料 (电荷注入层和电荷输送层)。

因此, 本发明还提供了具有一层或多层活性层的场致发光器件, 所述活性层包含一种或多种式 (I), (II) 和/或 (III) 化合物。活性层可以是, 例如, 发光层和/或输送层和/或电荷注入层。应当强调的是本发明材料优越的空穴传导特性, 这种材料可用作如照相复制机和激光打印机的空穴输送层。这种场致发光元件的一般结构见如 US - A - 4, 539, 507 和 US-A-5, 151, 629 中描述。

它们通常包括位于阴极和阳极之间的场致发光层, 所述电极至少一个为透明的。此外, 可以在场致发光层和阴极之间引入电子注入和/或电子输送层, 和/或可以在场致发光层与阳极之间引入空穴注入和/或空穴输送层。适当的阴极为如 Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag。适当的阳极为如 Au 或 ITO (载于透明基质如玻璃或透明聚合物上的氧化铟/氧化锡)。

操作时, 与阳极相对照, 将阴极接入负电势, 来自阴极上的电子由此注入到电子注入层/电子输送层或直接注入到发光层内。与此同时, 来自阳极的空穴注入到空穴注入层/空穴输送层或直接注

入到发光层内。

在施加的电势作用下，注入的载流子相互移动通过活性层。这样在电荷输送层和发光层间的界面上或发光层的内部产生电子/空穴对，它们随着光发射而复合。

发射光的颜色可以根据用作发光层的化合物而改变，用作发光层的化合物还可特别提及的是本发明材料的相互混合物，以及与其它材料如相应的碳螺环化合物的混合物。

场致发光器件用作如自发光显示元件如控制灯，字母数字显示器，标牌，以及在光电耦合器中使用。

本发明通过下述实施例进一步说明，但并不局限于此。

实施例

实施例 1:

2, 2'-二锂代联苯 (2, 2'-Dilithiobiphenyl)

5 分钟内，将 26ml 28mmol n-BuLi 的乙醚溶液滴加到冰冷却的剧烈搅拌的 4.0g (12.9mmol) 2, 2'-二溴联苯在 40ml 无水乙醚的溶液中，其后室温搅拌混合物 5 小时。

实施例 2:

双(联苯-2, 2'-二基)硅烷 (9, 9'-螺二-9-硅杂芴)

将如实施例 1 所述制备的 24mmol 2, 2'-二锂代联苯在 70ml 乙醚中的溶液在 1 小时内滴加到剧烈搅拌的 1.87g (11mmol) 四氯化硅的 30ml 乙醚溶液中。混合物于室温下进一步搅拌 1.5 小时并回流 3 小时。其后加入 50ml 苯，并进一步回流混合物 2 小时。与 100ml 水混合摇动后，用硫酸镁干燥有机相并过滤，利用旋转蒸发仪蒸去大部分乙醚。从此冷却溶液中分离出 1.45g 粗产物，熔点：222 至 225 °C。蒸发后，滤液中进一步给出 0.6g 产物 (总产率 56%)。用乙醇结晶，得到熔点为 227 °C 的晶体。

元素分析:

%	C	H	Si
计算值	86.72	4.85	8.44

实测值	86.86	4.98	8.33
-----	-------	------	------

其 460 ℃ 沸点显示, 此化合物具有惊人的高稳定性, 达到此沸点时化合物无明显分解。

实施例 3

双(联苯-2, 2'-二基)锗烷 (9, 9'-螺二-9-锗杂茛)

按实施例 2 所述, 将按实施例 1 所述制得的 50mmol 2, 2'-二锂代联苯在 140ml 乙醚中的溶液与 5.35g (25mmol) 四氯化锗反应。后处理和用乙酸乙酯结晶后, 得到 2.77g (29%) 产物。白色棱柱体, 熔点 245 ℃, 沸点 470 ℃ (不分解)。

元素分析:

%	Ge
计算值	19.23
实测值	18.88

实施例 4:

二氯化联苯-2, 2'-二基硅

如实施例 2 所述, 将溶在 230ml 乙醚中的 78mmol 2, 2'-二锂代联苯 (如实施例 1 所述制得) 与 252g (1.48mol, 即 18 倍过量) 的四氯化硅反应。蒸去过量 SiCl_4 及后处理后, 得到 3.5g 固体产物, 用乙酸乙酯重结晶, 得到 2.89g (22%) 如实施例 2 所述的双(联苯-2, 2'-二基)硅烷。合并母液并蒸发, 剩余油在 0.01 毫巴下蒸馏, 初馏份为少量联苯, 在 108 - 110 ℃ 下, 得到 7.41g (38%) 二氯化联苯-2, 2'-二基硅主要馏分。

元素分析:

%	Cl	Si
计算值	28.3	11.33
实测值	26.5	10.75

实施例 5:

10, 10 - 联苯 - 2, 2' - 二基吩恶硅 (phenoxasilin)

将 120mmol 2, 2' - 二锂代二苯基醚在 180ml THF 中的溶液 (按 H. Gilman, W. J. Trepka, 有机化学杂志 (J. Org. Chem), 27, 1418 (1962) 中所述制备) 加到 37.7g (150mmol) 二氯化联苯 - 2, 2' - 二基硅在 200ml THF 中的溶液 (按实施例 4 所述制备) 中。于 20℃ 搅拌混合物 12 小时, 用冰和硫酸混合物水解, 并用乙醚提取水相。在 ≤ 0.05 mm 下蒸馏处理后, 在 150℃ 下得到的主要馏分用乙醇重结晶: 12.5g (30%)。

实施例 6

双 (联苯 - 2, 2' - 二基) 硅烷

将 2.1ml (20mmol) 四氯化硅在 50ml THF 中的溶液滴加到 2, 2' - 二锂代联苯 (2, 2'-dilithiobibenzyl) 溶液 (由 15g (40mmol) 2, 2' - 二溴联苯和 97mmol 1.7 摩尔浓度正丁基锂的己烷溶液反应预制备)。回流混合物 1 小时并如实施例 5 一样后处理。在 125 至 210℃ 及 0.05mm 压力下得到 5.0g 固化油, 重结晶两次后, 得到 1.0g (13%) 双 (联苯 - 2, 2' - 二基) 硅烷, 熔点 175℃。

元素分析:

%	C	H
计算值	86.60	6.19
实测值	86.21	6.05

实施例 7:

由双 (α , α' (β') - 二溴联苯 - 2, 2' - 二基) 硅烷制备双 (芪 - 2, 2' - 二基) 硅烷

在 300W 白炽钨灯照射下, 将 1.94g (5mmol) 如实施例 6 所制的双 (联苯 - 2, 2' - 二基) 硅烷和 1.78g (10mmol) N-溴琥珀酰亚胺在 100ml 四氯化碳中的浆状液加热至沸腾。抽滤出所形成的琥珀酰亚胺, 用旋转蒸发仪蒸发滤液至干, 残留物溶于 15ml 甲苯中并与 2ml 2 - 二甲基氨基乙醇混合。搅拌混合物 48 小时, 然后加热回流 6 小时。真空除去甲苯, 残留物与 50ml 5% 重量浓度的氢氧化钠溶

液混合，并与乙醚一同摇动。硫酸镁干燥后，蒸去乙醚，残留物通过 30g 硅胶层析纯化，用甲苯/环己烷洗脱。

实施例 8：

由四（联苯 - 4 - 基）硅烷制备 3, 3', 5, 5' - 四苯基 - 9, 9' - 螺 - 9H - 双 - 9 - 硅杂芴

将 10.8g (46.3mmol) 4 - 溴联苯和 1.95g (11.6mmol) 四氯化硅一同溶于 100ml 无水乙醚中，其后用 2.5g (110mmol) 钠处理。将混合物加热至回流，然后再于室温下进一步搅拌 4 小时，至金属溶解为止。除去乙醚后，残留物在索格利特抽提器中用甲苯提取，二甲苯重结晶后，得到 6.7g (90%), mp. 281 °C。

取 5.4g (10mmol) 四（联苯 - 4 - 基）硅烷溶于 200ml 1, 2 - 二氯苯中，在同时向溶液中通氮气情况下，分批与 6.5g (40mmol) 氯化铁（III）混合。在 3 小时内加热混合物至沸腾。当以 NH_4Cl 形式在出口气中检测不到 HCl 时，混合物用旋转蒸发仪蒸发，残留物用 5 % 浓度（重量）盐酸浸提若干次，并通过加入 1g 硅胶，用二甲苯重结晶残留物：2.7g (51%)。

实施例 9：

2, 2' - 二硝基 - 9, 9' - 螺 - 9 - 硅杂双芴

室温下，用 20ml 乙醚溶解 3.16g (13mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 并搅拌。数分钟后，内温升至约 40 - 45 °C，且兰色悬浮液变混浊。随后加入 2g (6mmol) 9 - 硅杂 - 9, 9' - 螺双芴，并于 40 °C 继续搅拌。在 40 °C 搅拌 4 小时后，反应完成。反应过程中，悬浮液变成甸子蓝色。小心搅拌入约 100ml 水中并用氯仿摇动萃取。用旋转蒸发仪蒸发有机相和在少量氯仿中溶解残留物后，溶液用 100ml 己烷沉淀：2g (79%) 无色产物。

采用不同化学计量，通过类似途径，可以得到主产物 2, 2', 7, 7' - 四硝基 - 9, 9' - 螺 - 9 - 硅杂双芴。

实施例 10：

2, 2' - 二氨基 - 9, 9' - 螺 - 9 - 硅杂双芴

将 4.0g 二硝基 - 螺 - 9 - 硅杂双芴和 4.0g 铁粉在 100ml 乙醇

中回流，与此同时在 30 分钟内滴加入 15ml 浓盐酸。进一步回流 30 分钟后，滤出过量铁粉。将绿色滤液加到含有 400ml 水， 15ml 浓 NH_4OH 溶液和 20g 酒石酸钾钠的溶液中。从深绿色铁配合物溶液中滤去白色二胺。通过将二胺溶于稀盐酸，室温与活性炭 (Darco) 一同搅拌和过滤，纯化二胺。在机械搅拌（精密玻璃搅拌器）下，滴加 NH_4OH 溶液中和滤液，并抽滤出沉淀产物。用乙醇重结晶后，得到 3.3g 白色 2, 2'-二氨基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴。

通过类似途径，采用不同化学计量，可以得到主产物 2, 2', 7, 7'-四氨基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴。

实施例 11:

2, 2'-二溴-9, 9'-螺-9-硅杂双芴

将 2.0g (5.5mmol) 2, 2'-二氨基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴溶于 20ml 水和 5ml 浓氢溴酸中，冷却至约 0℃，在保持此温度下，将所得溶液缓慢与 0.8g NaNO_2 在约 5ml 水中的溶液混合。混合物在该温度下搅拌约 30 分钟，并将所形成的双重氮盐溶液倒入冰冷却的 1g CuBr 的 10ml HBr 溶液中。在 100℃ 搅拌所形成的溶液，有气体逸出，且所形成的产物以白色沉积物形式沉淀。气体逸出停止后，抽滤出产物，用 NaHCO_3 溶液洗涤至中性，再用水洗至无盐为止。产物接着用氯仿/己烷重结晶：1.8g (66%) 无色粉末。

通过类似途径，采用不同化学计量，可以由 2, 2', 7, 7'-四氨基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴得到主产物 2, 2', 7, 7'-四溴-9, 9'-螺-9-硅杂双芴。

实施例 12:

以 2, 2'-二溴-9, 9'-螺-9-硅杂双芴为起始物经 2, 2'-二氨基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴制备 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二羧酸

将 1.18g (2.4mmol) 如实施例 11 制得的 2, 2'-二溴-9, 9'-螺-9-硅杂双芴和 0.54g CuCN 在 5ml DMF 中回流 6 小时。所得棕色溶液倒入到 3g FeCl_3 (水合) 和 1.5ml 浓盐酸在 20ml 水中的混合

物中。将混合物在 60 至 70 °C 保持 30 分钟，以分解 Cu 配合物。此热水溶液用甲苯提取两次。然后将有机相用稀盐酸，水和 10 % 浓度（重量） NaOH 水溶液洗涤。过滤有机相并蒸发。所得黄色残留物用甲醇重结晶，得到 0.64g (70%) 2, 2'-二氰基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴，为稍微带黄色的结晶（熔点 230 - 260 °C）。

取 3.82g (10mmol) 2, 2'-二氰基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴与 30ml 30 % 浓度（重量） NaOH 和 40ml 乙醇一同回流 6 小时。螺硅杂双芴二羧酸的二钠盐以黄色固体形式沉淀，过滤并在 25 % 浓度（重量）盐酸加热，分离游离酸。螺硅杂双芴二羧酸用冰乙酸重结晶，得到 2.52g (60%) 白色结晶（mp > 360 °C，IR 谱带：1685 cm⁻¹, C=O）。

实施例 13:

通过类似途径，由 2, 2', 7, 7'-四溴-9, 9'-螺-9-硅杂双芴制得 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2', 7, 7'-四羧酸。

实施例 14:

采用与 V. Prelog, D. Bedekovic, *Helv. Chim. Acta* 1979, 62, 2285 所述类似的方法，以 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二羧酸为起始物经 2, 2'-双（羟甲基）-9, 9'-螺-9-硅杂双芴制备 2, 2'-双（溴甲基）-9, 9'-螺-9-硅杂双芴

室温下，将 10g 70% 浓度（重量）二氢双（2-甲氧基乙氧基）铝酸钠（Fluka）的甲苯溶液缓慢滴加到 2.08g (5mmol) 2, 2'-二羧基-9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二羧酸的 20ml 甲苯悬浮液中。回流 2 小时后（回流期间上述羧酸溶解），于 10 °C 用水分解过量还原剂，混合物用浓盐酸酸化并与氯仿一同摇动萃取。

有机相用水洗涤，并用硫酸镁干燥，然后蒸发，残留物用苯重结晶，得到 1.7g 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二甲醇（mp > 250 °C）。将 92g 33% 浓度（重量）溴化氢的冰乙酸水溶液滴加到 14g 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二甲醇的 400ml 甲苯溶液中，并回流混合物 7 小时。然后与 200ml 水混合，有机相用

水洗涤，硫酸镁干燥并蒸发。硅胶层析，用甲苯洗脱，得到 11g 2，2'-双（溴甲基）-9，9'-螺-9-硅杂双芴，为无色片晶。

实施例 15：

将 0.4g 如实施例 14 所述的 9，9'-螺-9-硅杂双芴-2，2'-二甲醇的 15ml 甲苯溶液与 5g 氧化铬（VI）/石墨（Seloxcette, Alpha Inorganics）混合并在氮气气氛下回流 48 小时。然后通过烧结玻璃滤器抽滤混合物，并蒸发滤液。硅胶层析，用氯仿洗脱并用二氯甲烷/乙醚结晶，得到 150mg 9，9'-螺-9-硅杂双芴-2，2'-二甲醚（mp. >300 °C）和 200mg 2'-羟甲基-9，9'-螺-9-硅杂双芴-2-甲醛（mp. >260 °C）。

实施例 16：

采用与 W. Sahm, E. Schinzel, P. Jürges, Liebigs Ann. Chem. 1974, 523 所述类似的方法，制备 2，2'-双（苯并呋喃-2-基）-9，9'-螺-9-硅杂双芴。

室温下，将 2.7g (22mmol) 水杨醛和 5.4g (10mmol) 如实施例 14 所述的 2，2'-双（溴甲基）-9，9'-螺-9-硅杂双芴溶于 15ml DMF 中并与 0.9g (22.5mmol) 粉状 NaOH 和一刮勺尖量 KI 混合。将混合物加热至回流并于沸腾温度下搅拌 1 小时。冷却后，将反应溶液与 0.5ml 浓盐酸，7ml 水和 7ml 甲醇混合物混合。室温下继续搅拌 1 小时，抽滤出反应产物结晶，先用冷甲醇洗涤，然后用水洗涤，60 °C 真空干燥，得到 4.6g (79%) 双苺基苯基醚。

将 6.0g (10mmol) 双苺基苯基醚在 10ml 甲苯中与 2.1g (22.5mmol) 新蒸馏的苯胺混合。加入一刮勺尖量对-甲苯磺酸，混合物在连接有水分离器的反应器中沸腾加热，至不再有水分离出为止（约 3 至 5 小时）。反应混合物一旦冷却，结晶出相应的双亚苺基苯胺。抽滤出结晶，用甲醇洗涤，并于 60 °C 真空干燥。产物可以通过用 DMF 重结晶进一步纯化。氮气气氛下，将 7.5g (10mmol) 双亚苺基苯胺和 0.62g (11mmol) KOH 加到 30ml DMF 内。混合物接着在 100 °C 加热搅拌 4 小时。冷却至室温后，滤出沉淀并

用少量 DMF 和水洗涤。在 60 ℃ 真空干燥箱中干燥后，2，2'-双（苯并呋喃-2-基）-9，9'-螺-9-硅杂双茆用苯甲酸甲酯重结晶纯化。

实施例 17：

2，2'，7，7'-四（苯并呋喃-2-基）-9，9'-螺-9-硅杂双茆

上述化合物通过采用与实施例 1 类似的方法和适当改变的化学计量制得。

实施例 18：

2，2'，7，7'-四苯基-9，9'-螺-9-硅杂双茆

将 5.1g (7.9mmol) 2，2'，7，7'-四溴-9，9'-螺-9-硅杂双茆，3.86g (31.6mmol) 苯硼酸，331.5mg (1.264mmol) 三苯膦和 70.9mg (0.316mmol) 乙酸钯在 65ml 甲苯和 40ml 碳酸钠水溶液（2M）混合物中浆化。混合物在剧烈搅拌下回流 24 小时。冷却至室温后，抽滤，固体用水洗涤并于 50 ℃ 真空干燥，得到 2.4g 产物。滤液用 50ml 甲苯提取，干燥有机相并蒸发至干，进一步得到 1.42g 产物。总产量：3.82g (76%)。

实施例 19：

2，2'，7，7'-四（联苯-4-基）-9，9'-螺-9-硅杂双茆

将 5.1g (7.9mmol) 2，2'，7，7'-四溴螺-9-硅杂双茆，6.57g (33.2mmol) 联苯硼酸，331.5mg (1.264mmol) 三苯膦和 70.9mg (0.316mmol) 乙酸钯在 65ml 甲苯和 40ml 碳酸钠水溶液（2M）混合物中浆化。混合物在剧烈搅拌下回流 24 小时。冷却至室温后，抽滤，固体用水洗涤并于 50 ℃ 真空干燥，产量：5.87g (79%)。

实施例 20：

合成 2，2'，7，7'-四（联苯-4-基）-9，9'-螺-9-硅杂双茆

在配有回流冷凝器和精密玻璃搅拌器的 250ml 二颈烧瓶中，将

5.5g 2, 2', 7, 7'-四溴螺-9-硅杂双芴, 7.2g 4-联苯硼酸和 400mg 四(三苯膦)合钨(0)在 100ml 甲苯和 50ml 碳酸钾溶液混合物中浆化。在保护气体气氛下, 混合物在用精密玻璃搅拌器搅拌下回流 8 小时。冷却后, 抽滤出产物, 水洗沉淀并干燥。在滤液中, 分出甲苯相, 水相用氯仿摇动萃取一次。合并有机相并用硫酸钠干燥, 蒸发, 由此得到第二批产物。合并这两部分产物(8g)并溶于氯仿中。氯仿溶液与活性炭一同沸腾, 通过含有硅胶的短柱过滤。蒸发并用氯仿/戊烷重结晶, 得到无色结晶, UV 照射下, 发出蓝色荧光。熔点: 408 °C (DSC)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.14 (d, J = 1.53 Hz, 4 H); 7.75 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 4 H); 8.01 (d, J = 7.93 Hz, 4 H); 7.34 (dd, J = 7.32, 1.37 Hz, 4 H); 7.42 (t, J = 7.32 Hz, 8 H); 7.58 (24 H)。

实施例 21

由 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二羧酰氯和 5-(4-叔丁基苯基)四唑合成 2, 2'-双[(5(对-叔丁基苯基)-1, 3, 4-恶二唑-2-基)-9, 9'-螺-9-硅杂双芴

21a) 合成 5-(4-叔丁基苯基)四唑

在配有回流冷凝器的 250ml 圆底烧瓶中, 将 4.9g 对-叔丁基苄腈, 3.82g 氯化锂和 5.85g 叠氮化钠与 8.2g 三乙基溴化铵在 100ml DMF 中于 120 °C 加热 8 小时。冷却至室温后, 加入 100ml 水, 并在冰浴中将混合物与稀盐酸混合至不再有沉淀形成为止。抽滤混合物, 沉淀用水洗涤并干燥。乙醇/水重结晶, 得到 4.4g 无色结晶。

21b) 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二羧酰氯

在配有回流冷凝器和干燥管的 100ml 圆底烧瓶中, 将 2.1g (5mmol) 9, 9'-螺-9-硅杂双芴-2, 2'-二羧酸(如实施例 12 所述)与 20ml 新蒸馏过的亚硫酸氯和 3 滴 DMF 一同回流 4 小

时。冷却后，用蒸馏桥替换回流冷凝器，真空蒸去过量亚硫酸氯。向残留物中加入 40ml 石油醚（沸点：30 - 60℃）并蒸去，余下结晶酰氯。

21c) 2, 2'-双[(5(对-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑-2基)-9, 9'-螺-9-硅杂双芴

将溶在 20ml 无水吡啶中的 2.0g (11mmol) 5-(4-叔丁基苯基)四唑加到如实施例 21.b 的酰氯中，并在保护气体存在下回流混合物 2 小时。冷却后，将混合物倒入 200ml 水中并放置 2 小时。抽滤出沉淀的恶二唑衍生物，水洗并真空干燥。接着进行硅胶层析，用氯仿/乙酸乙酯(99:1)洗脱，并用氯仿/戊烷重结晶。得到 2.3g 无色结晶。

实施例 22:

将如实施例 19 所述的 2, 2', 7, 7'-四(联苯-4-基)-9, 9'-螺-9-硅杂双芴溶于氯仿中(30mg/ml)，并借助旋涂技术(1,000rpm)涂布到涂有铟/锡-氧化物(ITO)的玻璃载体上，形成均匀透明薄膜。通过真空沉积法向此薄膜上施加 Mg/Ag(80/20)电极。在 ITO 电极和金属电极之间施加电势，与 ITO 电极相比，金属电极具有负电势，观测到蓝色场致发光。

实施例 23:

如实施例 22 所述，通过真空沉积在 ITO 层(300nm)上产生其它试件，得到下述参数:

2, 2', 7, 7'-四(联苯-4-基)-9, 9'-螺-9-硅杂双芴层厚度: $a_1=60\text{nm}$,

三(8-羟基喹啉)合铝层的厚度: $b_1=20\text{nm}$,

Al+Mg(3%)层的厚度: $c_1=135\text{nm}$,

类似试件: $a_2=60\text{nm}$, $b_2=0\text{nm}$,

$a_3=41\text{nm}$, $b_3=150\text{nm}$.

所有这三件试件均显示蓝色场致发光。